

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19)

(11) Publication number: 11100680 A

Generated Document

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 09279972

(51) Intl. Cl.: C23C 26/00 C23F 4/00 H01L 21/3065 H01L 21/31

(22) Application date: 27.09.97

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 13.04.99

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: GOTO TOSHIO  
NIPPON LASER DENSHI KK(72) Inventor: GOTO TOSHIO  
HORI MASARU  
ITO AKIFUMI

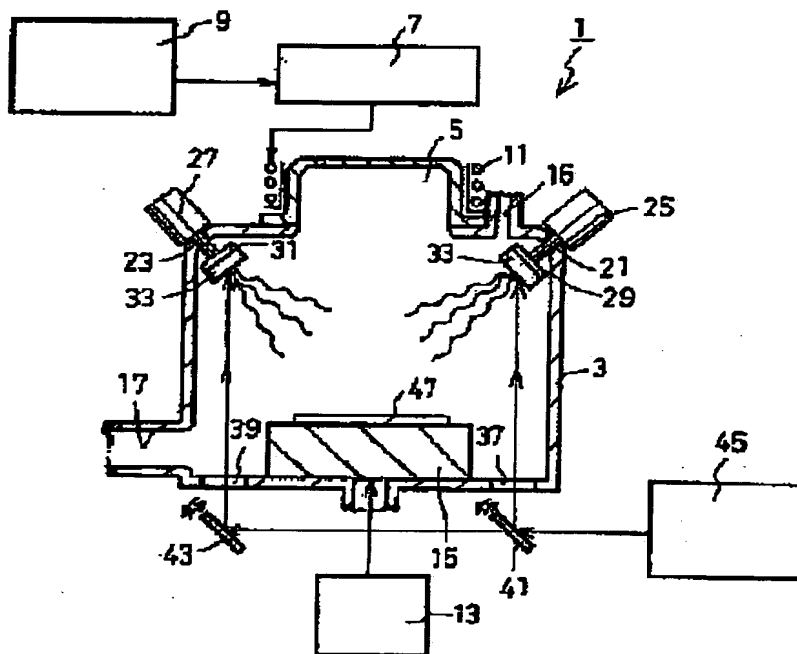
(74) Representative:

**(54) METHOD FOR GENERATING CARBON FLUORIDE RADICAL IN PROCESS TREATMENT AND DEVICE THEREFOR**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To minimize a gas source and to effectively utilize a clean room, etc. by arranging a solid fluoride resin in a process treatment vessel, irradiating the material with a laser beam to vaporize the material and producing a radical gas.

**SOLUTION:** Solid fluoride resins 33 and 35 are attached to the rotating shafts 21 and 23 opposed to each other at the upper part in a process treatment vessel 3 and irradiated with a laser beam from a laser irradiator 45 through the reflecting mirrors 41 and 43 and the transmission windows 37 and 39 in the lower face of the vessel 3 to generate a  $C_xC_y$  radical gas ( $x=1, 2, 3, \dots$  and  $y=0, 1, 2, 3, \dots$ ). A polytetrafluoroethylene resin or a polychlorotrifluoroethylene resin is used as the solid fluoride resins 33 and 34 to be used as the gas source. Consequently, fluorocarbon gas need not be directly used. Further, in the process treatment, a high-frequency power synthesized with the pulse of the irradiator 45 and impressed on the high-frequency antennae 33 and 35 is modulated and controlled.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100680

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) IntCl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 26/00

C 2 3 C 26/00

E

C 2 3 F 4/00

C 2 3 F 4/00

E

H 0 1 L 21/3065

H 0 1 L 21/31

C

21/31

21/302

F

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-279972

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月27日

(71) 出願人 591074172

後藤 俊夫

愛知県日進市五色園3-2110

(71) 出願人 000230467

日本レーザ電子株式会社

名古屋市熱田区三本松町20番9号

(72) 発明者 後藤 俊夫

愛知県日進市五色園3-2110

(72) 発明者 堀 勝

愛知県日進市折戸町藤塚105番地の33

(72) 発明者 伊藤 昌文

名古屋市天白区梅が丘三丁目1802番地 ニ

ューコーボ I I 305号

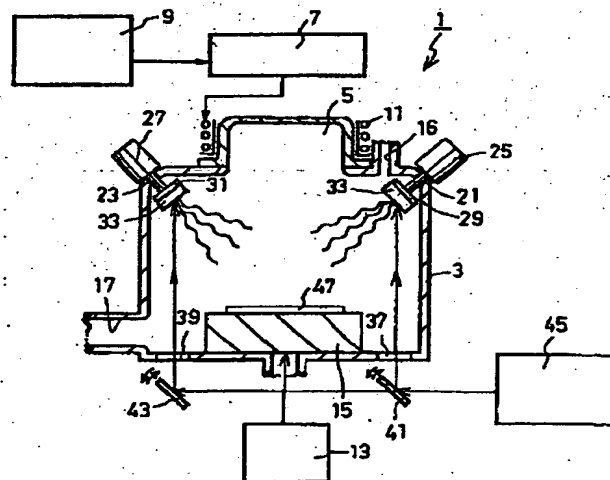
(74) 代理人 弁理士 伊藤 研一

(54) 【発明の名称】 プロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】フルオロカーボンガスを直接使用することなく、プロセス処理に不可欠な $C_x F_y$  ラジカルを効率的に得ることができるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置の提供。取り扱いが容易な固形フッ化樹脂材料を使用してプロセス処理に不可欠な $C_x F_y$  ラジカルを発生させることができるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置の提供。ガス源を小型化してプロセス処理するクリーンルーム等を有効活用することができるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置の提供。

【解決手段】被処理体に炭素系薄膜を成膜したり、被処理体をエッチングするプロセス処理の処理容器内に固形フッ化樹脂材料を配置する。固形フッ化樹脂材料に対してレーザ照射手段からのレーザ光を照射して気化させることにより $C_x F_y$  ラジカル ( $x = 1, 2, 3 \dots\dots, y = 0, 1, 2, 3 \dots\dots$ ) を発生させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ化炭素ラジカルにより被処理体に炭素系薄膜を成膜したり、被処理体をエッチングするプロセス処理において、処理容器内に配置された固形フッ化樹脂材料にレーザ照射手段からレーザ光を照射して気化させて $C_x F_y$ ラジカル ( $x=1, 2, 3, \dots, y=0, 1, 2, 3, \dots$ ) を発生させるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法。

【請求項2】被処理体に炭素系薄膜を成膜したり、被処理体をエッチングするプロセス処理容器と、該処理容器内に設けられる固形フッ化樹脂材料と、処理容器内の固形フッ化樹脂材料にレーザ光を照射するレーザ照射装置とを備え、固形フッ化樹脂材料に対するレーザ光の照射により気化して $C_x F_y$ ラジカル ( $x=1, 2, 3, \dots, y=0, 1, 2, 3, \dots$ ) を生成して被処理体をプロセス処理するプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生装置。

【請求項3】請求項1又は2において、プラズマ発生手段により処理容器内にプラズマを発生させるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置。

【請求項4】請求項1又は2において、固形フッ化樹脂材料は所要の回転数で回転可能に設けると共にレーザ照射装置は固形フッ化樹脂材料に対してレーザ光を幅方向のほぼ全体に往復走査可能としたプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置。

【請求項5】請求項1又は2において、固形フッ化樹脂材料は四フッ化樹脂或いは三フッ化樹脂の何れかからなるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置。

【請求項6】請求項3において、プラズマ発生手段は高周波電源及び高周波アンテナからなるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置。

【請求項7】請求項6において、レーザ照射装置はパルスレーザ発振装置からなると共に該レーザ発振装置のパルスに同期して高周波アンテナに印加される高周波電力を変調制御するプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、処理容器中のフッ化炭素ラジカルにより被処理体上に炭素系薄膜を成膜したり、被処理体に所要のパターンをエッチングするプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置に関する。

## 【0002】

【発明が解決しようとする課題】例えば半導体製造プロセス等の各種プロセス処理においては、処理容器中に炭素原子を含んだガスを導入して炭素ラジカルを発生させてガラス板やシリコン基板等の被処理体上に炭素系薄膜を成膜したり、被処理体上に所要の回路パターンをエッ

チングしている。

【0003】そしてプロセス処理容器中に炭素ラジカルを発生させる方法としては、プラズマが発生した処理容器中にArガスやHeガス等の希ガスと共に炭素原子を含んだ $C_x F_y$ ガス（フルオロカーボンガス、 $x=1, 2, 3, \dots, y=4, 5, \dots$ ）を導入してプロセス処理に不可欠なフッ化炭素ラジカル ( $C_x F_y$ ラジカル) を生成している。

【0004】しかしながら、近年、成層圏におけるオゾン層の破壊を防止する必要からフルオロカーボンガスの使用が世界的に禁止されるようになってきている。このような現状においては、プロセス処理においてもフルオロカーボンガスの使用が禁止されるおそれが高く、フルオロカーボンガスを $C_x F_y$ ラジカル源として成膜処理やエッチング処理する従来のプロセス処理自体、将来的には実施できなくなるおそれがある。

【0005】又、プロセス処理容器内に $C_x F_y$ ガスを供給するシステムとしては、安全装置が付帯した大容量のガスボンベを必須要素としていた。このため、大型のガスボンベをプロセス処理するためのクリーンルーム内に配置した際、ガスボンベの占有面積が多くなり、クリーンルームの稼働効率が悪くなる問題を有していた。

【0006】本発明は、上記した従来の欠点を解決するために発明されたものであり、その課題とする処は、フルオロカーボンガスを直接使用することなく、プロセス処理に不可欠な $C_x F_y$ ラジカルを効率的に得ることができるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置を提供することにある。

【0007】又、本発明の他の課題は、取り扱いが容易な固形フッ化樹脂材料を使用してプロセス処理に不可欠な $C_x F_y$ ラジカルを発生させることができるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置を提供することにある。

【0008】更に本発明の他の課題は、ガス源を小型化してプロセス処理するクリーンルーム等を有効活用することができるプロセス処理におけるフッ化炭素ラジカル発生方法及び装置を提供することにある。

## 【0009】

【問題点を解決するための手段】このため請求項1は、フッ化炭素ラジカルにより被処理体に炭素系薄膜を成膜したり、被処理体をエッチングするプロセス処理において、処理容器内に配置された固形フッ化樹脂材料にレーザ照射手段からレーザ光を照射して気化させて $C_x F_y$ ラジカル ( $x=1, 2, 3, \dots, y=0, 1, 2, 3, \dots$ ) を発生させることを特徴としている。

【0010】これにより $C_x F_y$ ラジカル源としてフルオロカーボンガスを使用しなくてもプロセス処理に不可欠な $C_x F_y$ ラジカルを有効に得ることができる。

【0011】又、請求項2は、被処理体に炭素系薄膜を成膜したり、被処理体をエッチングするプロセス処理容

器と、該処理容器内に設けられる固形フッ化樹脂材料と、処理容器内の固形フッ化樹脂材料にレーザ光を照射するレーザ照射装置とを備え、固形フッ化樹脂材料に対するレーザ光の照射により気化して $C_x F_y$  ラジカル ( $x = 1, 2, 3 \dots$ ,  $y = 0, 1, 2, 3 \dots$ ) を生成して被処理体をプロセス処理することを特徴としている。

【0012】これにより固形フッ化樹脂材料に対するレーザ光を照射して気化させることにより $C_x F_y$  ラジカルを発生させてプロセス処理することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図に従って説明する。

【0014】実施形態1

図1は本発明方法をシリコン板に成膜されたシリコン酸化膜に所要のパターンをエッチングするプロセス処理装置としてのエッチング処理装置に実施した説明図である。

【0015】プロセス処理装置としてのエッチング処理装置1における処理容器3上部には放電室5が設けられ、該放電室5には出力調整装置7を介して高周波電源9に接続された高周波アンテナ11が取り付けられている。これら放電室5、出力調整装置7、高周波電源9及び高周波アンテナ11はプラズマ発生手段を構成している。そして高周波電源9から高周波電力を高周波アンテナ11に印加して処理容器3内にプラズマを発生させる。

【0016】尚、高周波アンテナ11に印加される高周波電力の周波数としてはRF帯域(13.56MHz)、VHF帯域(100MHz)、UHF帯域(500MHz)、マイクロ波(2.45GHz)の何れであっても、又直流電力によって発生させてもよく、プラズマ発生方法に制限されるものではない。

【0017】処理容器3内の下部にはバイアス電源13に接続された電極15が配置され、該電極15にはバイアス電源13から任意パルス幅のバイアス電圧が印加される。又、処理容器3の上部には導入管16が設けられ、該導入管16からArガス、Heガス等の希ガスを処理容器3内に導入させる。一方、処理容器3下部には排気装置(図示せず)の排気管17が接続され、処理容器3内に対する希ガスの導入に伴って処理容器3内を排気することにより処理容器3内を所定の圧力に保っている。尚、電極15内には必要に応じて加熱冷却手段(図示せず)が設けられ、該加熱冷却手段により電極15を約-50℃～約600℃の範囲で加熱及び冷却制御する。

【0018】処理容器3内の上部には電動モータ25・27に連結された一対の回転軸21・23が、処理容器3の対角位置にて回転可能で気密に支持され、処理容器3内に位置する回転軸21・23の軸端部には $C_x F_y$

ラジカルの $C_x F_y$  ガス源になる固形フッ化樹脂材料33・35が取付盤29・31を介して取り付けられている。該固形フッ化樹脂材料33・35としては四フッ化樹脂(ポリテトラフルオロエチン)又は三フッ化樹脂(ポリクロトリフルオロエチレン)等が適している。そして固形フッ化樹脂材料33・35は電動モータ25・27の駆動に伴って、例えば10rpmの所要回転数で回転される。

【0019】固形フッ化樹脂材料33・35直下の処理容器3下面には $SiO_2$  製又は $ZnSe$  製の透過窓37・39が設けられ、一方の透過窓37下方には反透鏡41が、又他方の透過窓39の下方には反射鏡43が、基本的には反射面を上下方向に対して45度傾斜した状態で回転可能に支持されている。これら反透鏡41及び反射鏡43は夫々の反射面を、上記した45度に対して微小角度で往復回転させるように構成され、反射したレーザ光を固形フッ化樹脂材料33・35の直径方向のほぼ全体に照射させる。

【0020】そして反透鏡41及び反射鏡43の反射面中心を通る延長線上にはレーザ照射装置45が設けられ、該レーザ照射装置45から発振されたレーザ光は反透鏡41により一方の透過窓37を透過して固形フッ化樹脂材料33に、又反透鏡41を透過したレーザ光は反射鏡43により他方の透過窓39を透過して固形フッ化樹脂材料35に夫々照射される。該レーザ照射装置45としてはパルス発振YAGレーザを使用した、レーザ光を連続発振する炭酸ガスレーザ照射装置であってもよい。

【0021】レーザ照射装置45からのレーザ光は反透鏡41及び反射鏡43の微小往復回転及び電動モータ25・27の駆動による回転に伴って固形フッ化樹脂材料33・35の表面全体にわたってほぼ均一に照射される。

【0022】次に、実施例1～3によりエッチング処理装置1における $C_x F_y$  ラジカルの発生方法及びプロセス処理例を説明する。

【0023】実施例1

図2はレーザ光のエネルギー密度と $CF_2$  ラジカル密度の関係を示すグラフである。

【0024】先ず、シリコン板表面に1.5μmの膜厚で形成したシリコン酸化膜上に有機質のレジストパターン(パターン寸法:0.5μmのラインとスペース)が形成された被処理体47を電極15上に載置する。次に、レーザ照射装置45を駆動してレーザ光を、反透鏡41及び反射鏡43を介して固形フッ化樹脂材料33・35の表面に対して光照射周波数10Hzで照射させる。このとき、レーザ光の平均エネルギー密度が約7J/cm<sup>2</sup> 以上になると、固形フッ化樹脂材料33・35が気化して安定ガスと共に $C_x F_y$  ラジカル源としての $C_x F_y$  ガスを発生する。

【0025】そして図2に示すようにレーザ光の平均エネルギー密度が約 $49.4 \text{ J/cm}^2$  のとき、発生した $\text{C}_x\text{F}_y$  ガスの圧力が $2.6 \text{ mTorr}$  になった。このとき、赤外半導体レーザ吸収分光法により測定すると、発生した $\text{C}_x\text{F}_y$  ガス中における $\text{CF}_2$  ラジカルの密度が $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  で、全体の約12% (但し、処理容器3の容量は50L (リットル)、排気速度は84.3L (リットル)/sとした) であった。又、同様の方法で測定した $\text{C}_x\text{F}_y$  ガス中におけるCF及び $\text{CF}_3$  ラジカルの密度は、夫々 $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  以下になり、 $\text{CF}_2$  ラジカルを効率的に発生させた。

【0026】上記実施例1では、固形フッ化樹脂材料33・35の温度を室温としたが、固形フッ化樹脂材料33・35にヒーター及び冷却装置 (図示せず) を設け、これらにより固形フッ化樹脂材料33・35の温度を $-20^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  の間で変化させてもよい。この場合、固形フッ化樹脂材料33・35の温度を $-20^\circ\text{C}$  にした時、室温時に比較して $\text{CF}_2$  ラジカルの密度が $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  から減少し、 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  となった。反対に固形フッ化樹脂材料33・35の温度を上げると、 $\text{CF}_2$  ラジカルの量が多くなり、 $100^\circ\text{C}$  以上では $\text{CF}_2$  ラジカル以外にも、大きな分子の $\text{C}_x\text{F}_y$  ( $x, y \geq 2$ ) が発生した。

【0027】又、レーザ光のパルス周期を、例えばパルス周期を20Hzより低周期化すると、10Hzで $\text{CF}_2$  ラジカルの量が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  に減少した。反対に、パルス周期を、例えば10KHzに高周期化すると、 $\text{CF}_2$  ラジカルのみの密度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  に増加した。更に、レーザ光のパルス周期を高くすることにより固形フッ化樹脂材料33・35に照射されるレーザ光の平均エネルギー密度を下げて $\text{CF}_2$  ラジカルを有効に発生させることができた。実際には20Hzで平均エネルギー密度 $7 \text{ J/cm}^2$  が固形フッ化樹脂材料33・35を気化させるしきい値であったが、1KHzでは平均エネルギー密度 $10 \text{ mJ/cm}^2$  で気化させることができ、平均エネルギー密度を上げることで $\text{CF}_2$  ラジカル密度のみ増加させることができた。このようにレーザ光のパルス周期を変化させることによりレーザ光の平均エネルギー密度及び $\text{CF}_2$  ラジカルの密度を制御することができる。

【0028】一方、それ以上の周波数ではレーザ光の平均エネルギー密度を上げると、 $\text{CF}_2$  以外のCF、 $\text{CF}_3$  ラジカルや大きな分子が発生しやすくなる。この場合、固形フッ化樹脂材料33・35の気化する箇所の回りに筒を設け、付着係数の大きいCFや大きな分子をトラップし、筒から出てくるCFや大きな分子の密度を下げる事ができた。

【0029】このように固形フッ化樹脂材料33・35の温度や、レーザ光のパルス周期等を制御することにより $\text{CF}_2$  ラジカルを選択的に供給できる。又、筒の温度

を変化させることによりこれらのラジカル密度若しくは組成を制御することも可能である。

【0030】又、レーザ光をパルス化することにより $\text{CF}_2$  ラジカルを選択的に供給することが可能であるが、固形フッ化樹脂材料33・35が気化してレーザ光が照射された箇所の穴が深くなると、 $\text{CF}_2$  ラジカル密度が徐々に低下する傾向にある。この場合にあっては、反透鏡41及び反射鏡43の微小往復運動や電動モータ25・27により固形フッ化樹脂材料33・35を回転させて表面をほぼ均一に気化させることにより $\text{CF}_2$  ラジカル密度が低下するのを防止した。

【0031】ラジカル密度を上記のような方法で変化させることが可能であるが、赤外半導体レーザ吸収分光法によりCF、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3$  ラジカル密度をリアルタイムで測定し、測定値に基づいてレーザ光の平均エネルギー密度、パルス周期、走査速度や、固形フッ化樹脂材料33・35の温度等を制御することにより $\text{CF}_2$  ラジカル密度を所望の密度に制御できる。

【0032】次に、レーザ光の平均エネルギー密度を上記約 $49.4 \text{ J/cm}^2$  にした状態で高周波アンテナ11に500Wの高周波電力を印加して処理容器3内にプラズマを発生させると共に導入口19からArガスやHeガスの希ガスを流量 $20 \text{ sccm}$  で導入し、かつ電極15に $-300 \text{ V}$  のバイアス電圧を印加してプラズマ中の $\text{C}_x\text{F}_y$  ラジカルにより被処理体47のシリコン酸化膜をエッチング処理した際に、電子サイクロトロン共鳴プラズマによりシリコン酸化膜に対するエッチング速度が $0.6 \mu\text{m/min}$ 、又シリコンに対するシリコン酸化膜のエッチング選択比が約30であることを確認した。

【0033】尚、高周波アンテナ11に印加される高周波電力800W、電極15に印加されるバイアス電圧 $-300 \text{ V}$ 、Arガスの流量 $20 \text{ sccm}$  と各種パラメータを最適化することによりシリコン酸化膜に対するエッチング速度を $1 \mu\text{m/min}$ 、又シリコンに対するシリコン酸化膜のエッチング選択比を40以上で、300mmウエハ全面にわたって均一にエッチングされたことを確認した。

【0034】更に、レーザ照射装置45に連続光を用い、走査速度を遅くして $\text{C}_x\text{F}_y$  ( $x, y \geq 2$ ) 以上の大きい分子が出る条件で、Arガスを流量 $20 \text{ sccm}$  で添加し、高周波電力800W、バイアス電圧 $-300 \text{ V}$  にした。この条件ではレーザ光により $\text{CF}_2$  ラジカルを選択的に生成させるときより、プラズマを発生させると発生する $\text{CF}_2$  ラジカルの密度が約一桁が多くなり、簡単にシリコンに対するシリコン酸化膜のエッチング選択比を40以上にすることができた。

【0035】この事実は比較的大きな分子数を持つ $\text{C}_x\text{F}_y$  ラジカル若しくはガス分子がプラズマにより分解され、これらの分子から $\text{CF}_2$  ラジカルを効率よく発生さ

せることに起因している。このようにレーザ光の照射条件とプラズマの電子温度、電子密度を適宜制御することにより所望の $C_x F_y$  ラジカルを効率的に発生させることができた。

#### 【0036】実施例2

図3はレーザ照射と高周波電力及びバイアス電圧の印加タイミングを示す説明図である。

【0037】実施例2は、上記本実施形態1のエッチング処理装置1を使用し、レーザ照射装置45としてのパルス発振YAGレーザ照射装置に同期して高周波アンテナ11に印加される高周波電力をON-OFF変調して実施例1と同様の被処理体47をエッチング処理した例を示す。

【0038】即ち、固形フッ化樹脂材料33・35に対するレーザ光の照射周波数を10Hz、レーザ光の平均エネルギー密度を49.4 J/cm<sup>2</sup>に設定すると共に希ガスとしてArガスを使用した。又、レーザ照射装置45の光照射1回当たり約1分子層の $CF_2$  ラジカルが被処理体47上に吸着することをX線光電子分光法(XPS)、エリプソメータ及び原子間力顕微鏡(AFM)により確認した。このレーザ照射と高周波アンテナ11に対して印加する高周波電力と被処理体47に印加するバイアス電圧の印加タイミングを図3に示す。

【0039】この高周波電力を800W、基板バイアス電圧のDC成分を約20V、印加時間を2μsに設定し、レーザ照射後の10μsに印加した。この場合、シリコン酸化膜が約1分子層分、エッチングされ、表面に $CF_2$  分子が残っていないことを確認した。反対に、レーザ光照射後の10μs以内に高周波電力及び基板バイアス電圧を印加すると、表面に $CF_2$  分子が残り、シリコン酸化膜が1分子層分、エッチングされていないことをX線光電子分光法(XPS)、エリプソメータ及び原子間力顕微鏡(AFM)観察で確認した。

【0040】実施例ではシリコン酸化物のエッチングについて記したが、シリコン、シリコン窒化物、金属、金属酸化物、超伝導薄膜へのエッチングについても応用可能であることは言うまでもない。

#### 【0041】実施例3

高精度なエッチングでは、これを時間分解することが必要不可欠である。

【0042】即ち、エッチング処理においては、(1) ラジカルを生成する工程、溝へ導入する過程、(2) 溝部へエネルギーの制御されたイオンを照射し、ラジカルとイオンによる表面反応過程、(3) 反応生成物の脱離過程を時間分解し、(1)～(3)の過程を繰り返すことによりエッチング或いはCVDを行う。その際にエッチング処理を効率的に行うには、プラズマをパルス化して発生させることも有効であるが、 $C_x F_y$  ガスをパルスの供給しても有効である。

【0043】 $C_x F_y$  ガスをパルスの供給する方法と

しては、ピエゾを使った高速バルブを使用するのが一般的であるが、この方法では $C_x F_y$  ガスの供給を数10 msecオーダーでしかON-OFF制御できなかった。

【0044】これに対し、本実施例3ではレーザ照射装置45をパルス化して固形フッ化樹脂材料33・35をμsオーダーで気化して $C_x F_y$  ガスをパルスの供給することができた。

【0045】 $C_x F_y$  ガスの供給過程は分子速度により決定される。その際、レーザ光を用いた照射技術においてはμsオーダーでレーザ光を照射して $C_x F_y$  ガス分子を供給可能であるが、 $C_x F_y$  ガスの分子速度は脱離過程における排気速度によっても制御される。このため本実施例3においては処理容器3内における $C_x F_y$  ガスの滞留時間が1msとなるように排気速度を設定した。

【0046】上記条件下でエッチング処理したシリコン酸化膜をSEM(走査型電子顕微鏡)を用いて観察したところ、エッチング孔径0.1μm、アスペクト比15のパターンが垂直にエッチングされたことを確認した。その際、シリコン板に対するシリコン酸化膜の選択比が40であった。

【0047】又、上記エッチング処理においてはエッチング孔径が0.1μmのパターンであってもマイクロローディング効果やエッチングストップなどの現象は全く見られなかった。同様にエッチング処理されたシリコン窒化膜のエッチング選択比を調べたところ、同条件で選択比が25であり、良好にエッチングされた。これらの結果は300mm大口径のウエハに対して均一に実現された。

【0048】本実施例3においてはプラズマを連続して発生させたが、例えばパルス幅2μsecで50μsec間隔にON-OFF制御してプラズマをパルスの発生させることにより電子温度の低下によるシリコン酸化膜へのチャージアップを低減し、更に高精度、低ダメージでエッチング処理することができた。

【0049】実施例3によるエッチング処理においてアスペクト比が15以上になると、従来のエッチング処理方法では $C_x F_y$  ラジカル供給が追いつかず、エッチング速度、選択性が低下したが、 $C_x F_y$  ラジカルをパルスの供給させて供給する方法にあつては、 $C_x F_y$  ラジカルを時間飛行型質量分析法で測定したところ、1000K程度で普通のラジカルの3倍程度の並進温度であった。このような $C_x F_y$  ラジカルは超高速でエッチング孔に飛び込むため、孔底まで $C_x F_y$  ラジカルが到達する確率を高めることができ、しかも $C_x F_y$  ラジカルを電界で引っ張って衝撃させることによりエッチングするため、エッチング速度の低下を防止することができる。

#### 【0050】実施例4

図4は他のプロセス処理装置を示す説明図である。

【0051】上記した実施例1～3にあつては、レーザ

光の平均エネルギー密度を大きくすることにより $C_x F_y$ ラジカルの並進温度は3000K程度まで制御し、通常のシリコン酸化膜より厚い2 $\mu m$ 以上の酸化膜に対し、孔径0.1 $\mu m$ のエッチングを行うことができた。その際、アスペクト比20以上でも、エッチング速度を1 $\mu m/min$ .にすることができたが、エッチング面積は数cm角が限界であった。

【0052】実施例4は、大口径のウエハに対しても均一にエッチングすることを可能にするための装置に関するものである。尚、実施形態1のエッチング処理装置1と同様の部材については、同一の符号を付して詳細な説明を省略する。

【0053】即ち、実施形態1と同種構造からなるプロセス処理装置を構成するエッチング処理装置200における処理容器3の上部には電動モータ201……の回転軸に取付けられた複数(図4には6個)の固形フッ化樹脂材料203……を配置し、夫々の電動モータ201……の駆動により各固形フッ化樹脂材料203……を所定の回転数(例えば10rpm)で回転させる。一方、処理容器3の下部には $SiO_2$ 製或いは $ZnSe$ 製の透過窓205……を夫々の固形フッ化樹脂材料203……に対応して設けると共に夫々の透過窓205……に対応する処理容器3外には反射鏡207……を、微小角度で往復回動するように設ける。尚、図示する左側の反射鏡207以外の反射鏡207……は半透鏡からなる。

【0054】そして各反射鏡207……の中心を通る延長線上にはレーザー照射装置209が配置され、該レーザー照射装置209は夫々の反射鏡207……に向ってレーザー光を照射する。レーザー照射装置209としてはパルス発振YAGレーザー照射装置或いはレーザー光を連続発振する炭酸ガスレーザー照射装置であってもよい。

【0055】そしてレーザー照射装置209から出射されたレーザー光は夫々の反射鏡207……により対応する夫々の固形フッ化樹脂材料203……に照射される。このとき、夫々の反射鏡207……が微小角度で往復回動されると共に電動モータ201……により回転されるため、反射鏡207……から反射した夫々のレーザー光を対応する各固形フッ化樹脂材料203の表面全体に対してほぼ均一に走査させる。

【0056】上記した構造のエッチング処理装置200により300mm口径のウエハをエッチング処理する際にも並進温度が高い $C_x F_y$ ラジカルを大量に発生させることができ、アスペクト比20以上でも、シリコン酸化膜に、孔径0.1 $\mu m$ 、エッチング速度1 $\mu m/min$ .で均一にエッチングすることができる。

【0057】尚、上記説明は、シリコン酸化膜へのエッチングについて述べたが、シリコン、シリコン窒化物、金属、金属酸化物、超伝導薄膜へのエッチングについても、同様にエッチングすることができた。

【0058】実施例5

図5は高周波電力と膜堆積速度の関係を示すグラフである。

【0059】実施例5は上記した実施形態1のエッチング処理装置1を使用し、高周波アンテナ11に対する高周波電力を非印加とし、電極15上に載置された被処理体47としてのシリコン基板上にフルオロカーボン薄膜を成膜した例を示す。

【0060】即ち、高周波アンテナ11に対する高周波電力を0W、バイアス電源電圧を0Vとし、他の条件は実施例1と同一にした状態で固形フッ化樹脂材料33・35にレーザー光を照射して $C_x F_y$ ラジカルを発生させて被処理体47上にフルオロカーボン薄膜を成膜した。

【0061】この場合、加熱手段により被処理体47を約200~300℃に加熱すると、被処理体47上に成膜されたフルオロカーボン薄膜が均一で、かつ緻密な構造であることを確認した。又、フーリエ変換分光法(F-TIR)により観測したところ、被処理体47に成膜されたフルオロカーボン薄膜は固形フッ化樹脂材料33・35と同種材質であることを確認した。

【0062】更に、上記したようにプラズマの非発生状態においても、被処理体47にフルオロカーボン薄膜を成膜することができたが、高周波アンテナ11に800Wの高周波電力を印加してプラズマを発生し、処理容器3内における $C_x F_y$ ラジカルの密度を高くすると共に組成比を変化させることにより被処理体47に対して密着性に優れ、誘電率2.3程度の低誘電率のフルオロカーボン薄膜を成膜することができた。

【0063】このように固形フッ化樹脂材料33・35をガス源に用い、プラズマを発生させて成膜した場合の高周波電力による膜堆積速度の変化と参照用ガスとしてエッチングや低誘電体薄膜を作製するときによく用いられる $C_4 F_8$ ガスを用いたときの堆積速度変化を図5に示す。このとき、 $C_4 F_8$ ガスの圧力は固形フッ化樹脂材料33・35をガス源として用いたときと同じ圧力になるように調整した。図5に示すように従来のフロンガスとほぼ同様な膜堆積速度で成膜することができ、従来のフロンガスの代替えとして極めて有効である。

【0064】又、実施例2と同様に固形フッ化樹脂材料33・35に対するレーザー光の照射周期に同期して高周波アンテナ11に印加される高周波電力を変調することにより被処理体47に成膜されるフルオロカーボン薄膜の膜厚を分子層単位で制御することができた。

【0065】実施形態2

図6はレーザー走査速度と $CF_2$ ラジカルの密度比の関係を示すグラフである。

【0066】図7はレーザー出力を一定化した状態で高周波電力と $C_x F_y$ ラジカル密度の関係を示すグラフである。

【0067】図8は高周波電力とエッチング速度の関係を示すグラフである。



【0068】実施形態2は、 $C_x F_y$  ラジカルを発生させるレーザ照射装置45としてレーザ光を連続照射する炭酸ガスレーザ照射装置を使用した。他の構成については実施形態1と同様であり、以下の説明においては同一の符号を使用して詳細な説明を省略する。

【0069】即ち、炭酸ガスレーザ照射装置の出力を50Wに設定してレーザ光を固形フッ化樹脂材料33・35に照射して $C_x F_y$  ラジカルを発生させた。この場合、図6に示すように固形フッ化樹脂材料33・35に対するレーザ光の走査速度を高速化すると $CF_2$  ラジカルの割合が高く、反対に走査速度を低速化すると $CF_2$  ラジカルが減少すると共に高次の $CF_3$  ラジカルの生成割合が高くなった。

【0070】一方、炭酸ガスレーザ照射装置の出力を30W、レーザ光の走査速度を10cm/sec、処理容器3内に導入されるArガスの流量を20sccmで、処理容器3内の圧力を3mTorrにした状態で高周波アンテナ11に印加される高周波電力を0~200Wの範囲で可変すると、図7に示すように処理容器3における $C_x F_y$  ガス中の $CF_2$  ラジカル密度が $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ から $4.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、 $CF_3$  ラジカル密度が $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下から $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、 $CF$  ラジカル密度が $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下から $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ へ増加した。

【0071】この結果、固形フッ化樹脂材料33・35に対するレーザ光の照射により高次の $C_x F_y$  ラジカルが発生するが、この状態でプラズマを発生させることにより低次の $C_x F_y$  ラジカルが大量に発生することが判明した。

【0072】又、上記条件下において電極15に対し、バイアス電源13からパルス周波数400KHzで、直流成分-300Vのバイアス電圧を印加すると共に高周波アンテナ11に印加される高周波電力を0~1KWの範囲で可変すると、図8に示すように高周波電力800Wにおいてシリコン酸化膜に対するエッチング速度が $1 \mu\text{m}/\text{min}$ 、シリコンに対するシリコン酸化膜のエッチング選択比が40になった。これらエッチング速度、選択比は300mmウエハに対して均一に実現されていることを確認した。

【0073】尚、レーザ照射装置45として炭酸ガスレーザ照射装置を使用した場合であっても、上記した実施例1と同様にエッチング処理、又実施例2と同様に成膜処理することを確認した。

【0074】実施形態3

図9は他のプロセス処理装置を示す説明図である。

【0075】プロセス処理装置101は実施形態1のエッチング処理装置1と同様のプラズマ発生構造であり、同一の部材については同一符号を付してその詳細な説明を省略する。

【0076】プロセス処理装置101の処理容器103

側面には気化室105がバルブ107を介して接続され、該気化室105内には四フッ化樹脂或いは三フッ化樹脂等の固形フッ化樹脂材料109が、電動モータ111に連結された回転軸113の取付板115に取付けられ、該電動モータ111の駆動に伴って所定の回転数で回転される。

【0077】気化室105には $SiO_2$  或いは $ZnSe$ 製の透過窓117が設けられ、レーザ照射装置119から照射されて反射鏡121により反射したレーザ光は透過窓117を透過して固形フッ化樹脂材料109に照射される。該反射鏡121は固形フッ化樹脂材料109に照射されるレーザ光が固形フッ化樹脂材料109の幅方向のほぼ全体にわたるように微小角度で往復回転される。

【0078】レーザ照射装置119としては、実施形態1と同様にパルス発振YAGレーザ照射装置、炭酸ガスレーザ照射装置等の何れであってもよい。

【0079】次に、上記のように構成されたプロセス処理装置101においては、以下の方法により $C_x F_y$  ラジカルを発生させて処理容器103内に導入して被処理体47をプロセス処理する。

【0080】即ち、レーザ照射装置119から発振したレーザ光は反射鏡121を反射した後に透過窓117を透過して固形フッ化樹脂材料109に照射される。このとき、反射鏡121が所定の微小角度で往復回転されているため、固形フッ化樹脂材料109に対してレーザ光を、その幅方向のほぼ全体に照射させる。又、固形フッ化樹脂材料109が所定回転数で回転されているため、幅方向のほぼ全体に対する照射に伴って固形フッ化樹脂材料109の表面全体に対してレーザ光をほぼ均一に照射させることができる。

【0081】そしてレーザ光の平均エネルギー密度が $7 \text{ J}/\text{cm}^2$ 以上になると、固形フッ化樹脂材料109が気化して安定ガスと共に $C_x F_y$  ラジカルを発生させる。そして気化室105内の圧力が所要の圧力になると、バルブ107を開放して $C_x F_y$  ラジカルを含んだ $C_x F_y$  ガスを処理容器103内に導入させる。このとき、バルブ107を開度調整して気化室105から処理容器103内に導入される $C_x F_y$  ラジカルを調整すればよい。

【0082】上記方法により発生した $C_x F_y$  ラジカルは、実施例1、3、4と同様に被処理体47上にフルオロカーボン薄膜を成膜したり、被処理体47のシリコン酸化膜をエッチング処理することができた。

【0083】

【発明の効果】このため本発明は、フルオロカーボンガスを直接使用することなく、プロセス処理に不可欠な $C_x F_y$  ラジカルを効率的に得ることができる。

【0084】又、本発明は、取り扱いが容易な固形フッ化樹脂材料を使用してプロセス処理に不可欠な $C_x F_y$

ラジカルを発生させることができる。

【0085】更に、本発明は、ガス源を小型化してプロセス処理するクリーンルーム等を有効活用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法をシリコン板に成膜されたシリコン酸化膜に所要のパターンをエッチングするプロセス処理装置としてのエッチング処理装置を示す説明図である。

【図2】レーザ光のエネルギー密度と $CF_2$ ラジカル密度の関係を示すグラフである。

【図3】レーザ照射と高周波電力及びバイアス電圧の印加タイミングを示す説明図である。

【図4】他のプロセス処理装置を示す説明図である。

【図5】高周波電力と膜堆積速度の関係を示すグラフである。

【図6】レーザ走査速度と $CF_2$ ラジカルの密度比の関係を示すグラフである。

【図7】レーザ出力を一定化した状態で高周波電力と $CF_2$ ラジカル密度の関係を示すグラフである。

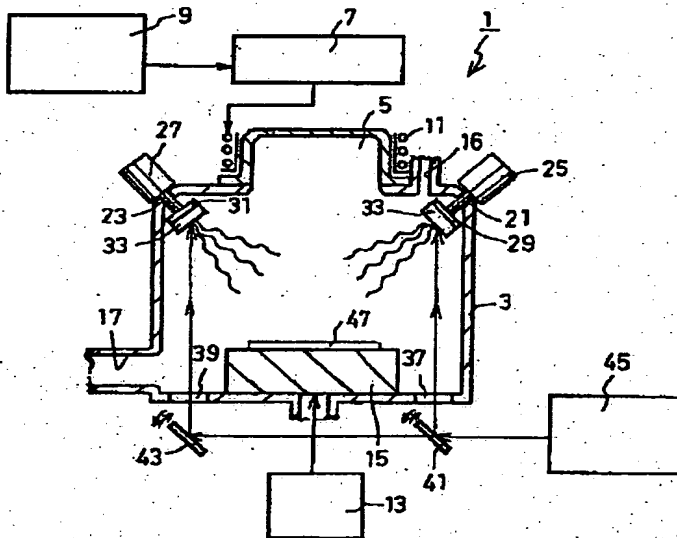
【図8】高周波電力とエッチング速度の関係を示すグラフである。

【図9】他のプロセス処理装置を示す説明図である。

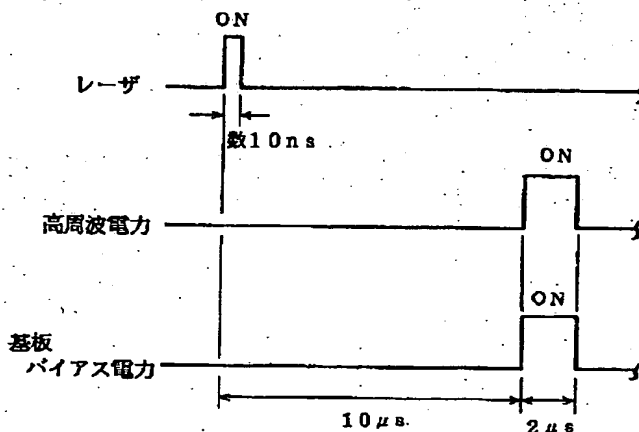
【符号の説明】

- 1 プロセス処理装置としてのエッチング処理装置、3 処理容器、5 プラズマ発生手段を構成する放電室、7 プラズマ発生手段を構成する出力調整装置、9 プラズマ発生手段を構成する高周波電源、11 プラズマ発生手段を構成する高周波アンテナ、33・35 固形フッ化樹脂材料、45 レーザ照射装置

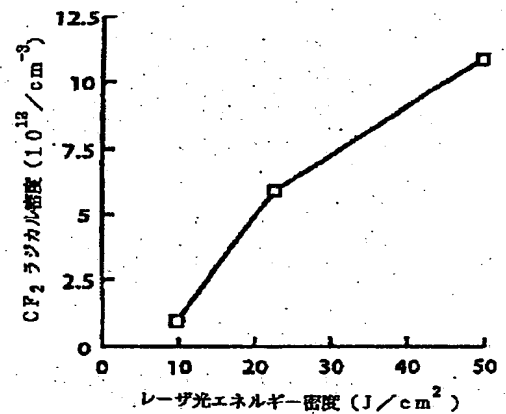
【図1】



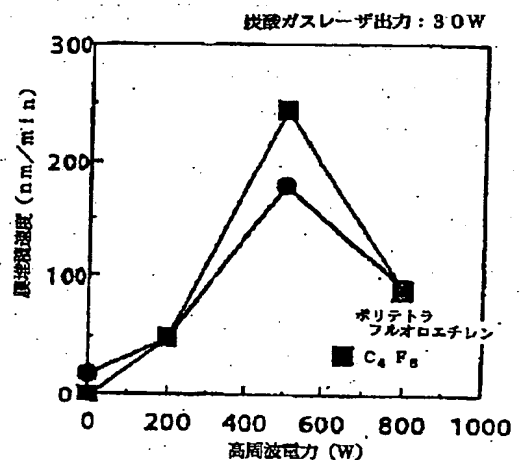
【図3】



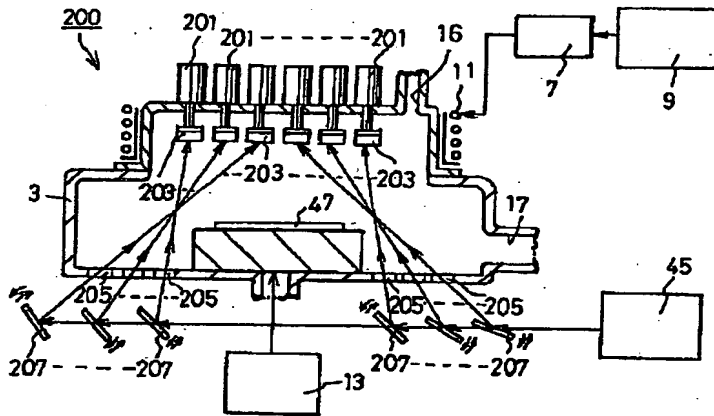
【図2】



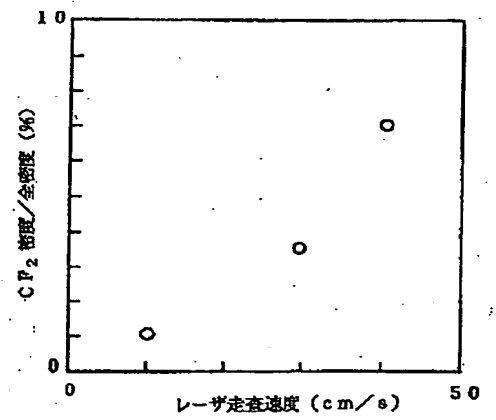
【図5】



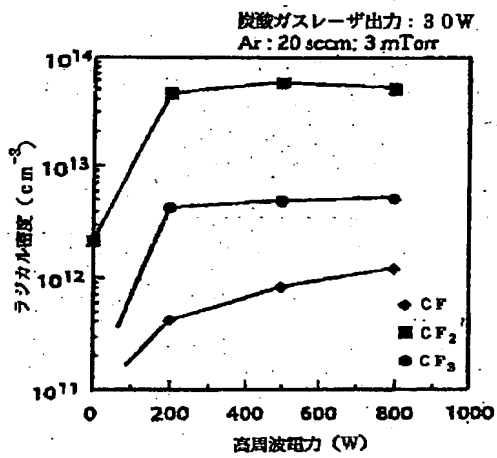
【図4】



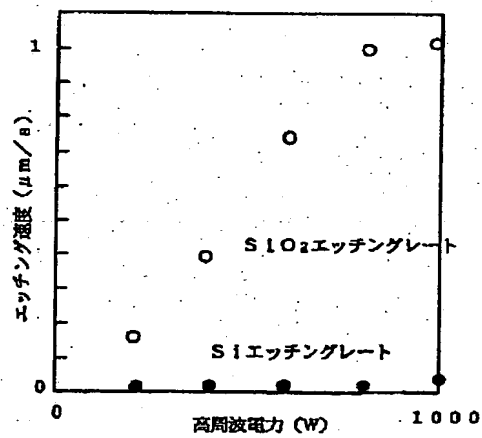
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

